

УДК 621.762.242

ПОРОШКОВЫЙ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИД TiNi

© 2014 г. **А. В. Касимцев, Г. В. Маркова, А. В. Шуйцев,
Ю. В. Левинский, Т. А. Свиридова, А. В. Алпатов**

ООО «Метсинтез», г. Тула

Тульский государственный университет

Московский государственный университет тонких химических технологий (МИТХТ) им. М. В. Ломоносова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Институт металлургии и материаловедения (ИМЕТ) РАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 16.01.14 г., доработана 16.04.14 г., подписана в печать 18.04.14 г.

А. В. Касимцев – докт. техн. наук, директор ООО «Метсинтез» (300041, г. Тула, ул. Фрунзе, 9), профессор кафедры физики металлов и материаловедения (ФММ) ТулГУ. E-mail: metsintez@tula.net.

Г. В. Маркова – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ФММ ТулГУ (300012, г. Тула, пр. Ленина, 92). Тел.: (4872) 35-05-81. E-mail: galv.mark@rambler.ru.

А. В. Шуйцев – аспирант той же кафедры. E-mail: alex.tsu2008@rambler.ru.

Ю. В. Левинский – докт. техн. наук, профессор кафедры химии и технологии наноразмерных композиционных материалов МИТХТ (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). Тел.: (495) 434-94-74.

Т. А. Свиридова – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Центра композиционных материалов МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.

А. В. Алпатов – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории № 17 ИМЕТ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). Тел.: (499) 135-20-60. E-mail: alpat72@mail.ru.

Проведено комплексное исследование физико-химических свойств и структурных составляющих гидридно-кальциевого порошкового интерметаллида TiNi. Изучены особенности влияния различных видов консолидации (горячее изостатическое прессование и гидростатическое прессование с последующим спеканием в вакууме) на химический и фазовый составы компактов из исследуемых порошков методами оптической и сканирующей электронной микроскопий, рентгеноструктурным анализом и анализом газообразующих элементов. Установлено, что спекание в вакууме позволяет снизить содержание газов кислорода, азота, и особенно водорода.

Ключевые слова: гидридно-кальциевый метод, порошковая металлургия, интерметаллиды, TiNi, горячее изостатическое прессование, консолидация, фазы внедрения.

There was conducted investigation of physical and chemical properties and structural constituents of calcium hydride intermetallide TiNi. There were examined peculiarities of influence of different kinds of consolidation (hot isostatic pressing and hydrostatic pressing with subsequent sintering in vacuum) on chemical and phase composition of compacts from examined powders by means of optical spectrometry and scanning electron microscopy, X-ray structural analysis and analysis of gaseous elements. There was established that sintering in vacuum allows decrease content of gaseous oxygen, nitrogen, and particular hydrogen.

Key words: calcium hydride method, powder metallurgy, intermetallide, TiNi, hot isostatic pressing, consolidation, interstitial phase.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе никелида титана (интерметаллид TiNi) востребованы во многих областях промышленности, медицине и производстве товаров народного потребления, где используются их функциональные свойства – эффект запоминания формы (ЭЗФ) и сверхупругость (СУ) [1, 2].

Однако более широкое их применение сдерживает высокая стоимость. Это связано с тем, что обеспечить требуемые характеристики ЭЗФ полужаготовки очень сложно, и в первую очередь это относится температурам начала (A_n) и конца (A_k) восстановления формы материала при реализации ЭЗФ. В интервале содержания никеля в литом никелиде титана (табл. 1) температуры A_n и A_k

Таблица 1. Состав стандартного сплава TH1 согласно ТУ 1-809-394-84

Ti*	Ni, мас. %	Примеси, не более, мас. %							
		Fe	Co	O	C	H	N	Si	Σ прочих
Основа	53,5–56,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,013	0,05	0,15	0,3

*Титан в ТУ обозначен как основа, фактическое его содержание составляет 43,5–46,5 мас. %.

могут изменяться от +120 до –70 °С, в то же время для большинства изделий они должны обеспечиваться с точностью до ± 10 °С, а иногда (имплантаты, термочувствительные датчики) и до ± 1 °С. Поэтому произведенные слитки и полуфабрикаты подвергают полному тестированию и от партии отбирают только небольшую часть с требуемыми характеристиками.

Такая ситуация объясняется тем, что основной технологией получения сплавов на основе никелида титана является литье (вакуумная дуговая или индукционная плавка). Для материалов, полученных этим способом, характерны недостатки, вызванные процессами ликвации при кристаллизации слитка, в первую очередь химическая и фазовая неоднородность. Это особенно важно для сплавов на основе интерметаллидов, функциональные свойства которых значительно снижаются в присутствии посторонних фаз или при нарушении строгого стехиометрического соотношения компонентов интерметаллида.

Литой никелид титана имеет в лучшем случае двухфазный состав сплава $\text{TiNi} + \text{Ti}_2\text{Ni}$, при этом содержание вредной (балластной) фазы Ti_2Ni может достигать 15–20 % [3–5]. Часто литые сплавы обладают и более сложным фазовым составом. Нестабильность количественного соотношения этих и других фаз как в объеме одного слитка, так и в нескольких от разных плавов определяет нестабильность свойств никелида титана при массовом производстве полуфабрикатов и изделий.

В последнее время интенсивно проводились работы в области порошковой металлургии по изготовлению никелида титана методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и компактирования смесей из порошков титана и никеля, результаты которых пока не позволяют получить качественные по составу материалы [6, 7]. Весьма перспективным, на наш взгляд, является разработка способа изготовления никелида титана на основе гидридно-кальциевых порошков. В работе [8] показана возможность получения практически однофазных порошков различных интерметаллидов, включая TiNi , с относительно низким уровнем примесей. Используемая при этом гидридно-кальциевая технология описана в [9, 10].

Целью настоящей работы являлось изучение свойств гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi и возможности их консолидации для получения компактных заготовок, отличающихся высокой гомогенностью по фазовому составу и низким уровнем примесей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были четыре партии интерметаллида TiNi , полученные гидридно-кальциевым методом. Расчет шихты производили по реакции



Порошки получали в опытно-промышленных условиях по технологии [9]. Гранулометрический анализ образцов проводили на установке Analysette 22 MicroTec plus фирмы «Fritsch». Значения насыпной плотности и плотности утряски определяли по ГОСТ 19440-74.

Фазовый состав порошков и периоды решетки фаз оценивали методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Съемку осуществляли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для обработки полученных спектров использовали пакет программ [11]. Относительная ошибка определения объемных долей фаз не превышала 5 %, а периодов решетки составляла $\Delta a/a = 0,001$.

Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO40 фирмы «Carl Zeiss», Германия. Для микроскопического анализа готовили шлифы из спрессованной смеси гидридно-кальциевого порошка интерметаллида TiNi с оловом. Микроструктуру и состав микрообъемов порошков исследовали с помощью СЭМ на приборе S-3400 («Hitachi», Япония) с приставкой для элементарного анализа. Относительная ошибка определения концентрации элементов составляла $\sim 1\div 2$ %.

Общее содержание кислорода и азота в порошках и компактных образцах интерметаллида TiNi оценивали на анализаторе TC-600 фирмы «LECO» (США) методом восстановительного плавления в токе инертного газа (гелий) в присутствии плав-

Таблица 2. Химический состав порошков интерметаллида TiNi

№ партии	Основные элементы, мас.%		Примеси, мас.%, не более								
	Ni	Ti	C	Ca	Fe	Si	N	O	H	Co	Σ прочих
I	Осн.	44,96	0,043	0,14	0,05	0,036	0,062	0,26	0,027	0,002	0,274
II	Осн.	43,90	0,050	0,15	0,11	0,14	0,06	0,23	0,031	0,003	0,453
III	Осн.	44,42	0,058	0,11	0,10	0,08	0,12	0,13	0,025	0,001	0,349
IV	Осн.	44,25	0,077	0,23	0,34	0,05	0,08	0,14	0,028	0,001	0,698

ня. Общую концентрацию водорода определяли на установке RHEN-600 («LECO») восстановительным плавлением в токе аргона в отожженных никелевых капсулах, а содержание углерода – на анализаторе CS-600 («LECO») путем окислительного плавления в токе кислорода в присутствии плавня.

Прессование проводили на гидростатическом прессе холодного прессования СР 62330 фирмы «Avure Technologies» (США) с рабочим давлением 207 МПа и выдержкой 5 мин. Спекание выполняли в шахтной электропечи сопротивления СШВ-1.2,5/25 И1 в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Пористость материалов оценивали точечным методом Глаголева в 25 случайно выбранных полях зрения. Травление металлографических образцов проводили стандартным реактивом, применяемым для выявления структуры титана и его сплавов (5 мл HF + 5 мл HNO₃ + 40 мл глицерина), при комнатной температуре путем его втирания до потускнения поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным по химическому составу (табл. 2) содержания в гидридно-кальциевых порошках основных элементов (Ti и Ni) полностью соответствуют требованиям ТУ 1-809-394-84, при этом разброс значений для титана довольно узкий и составляет ~ 1 мас. %.

Важным является состав примесей, так как большое влияние на механические, физические и функциональные свойства интерметаллида TiNi оказывают такие примесные элементы, как кислород, азот и водород [1, 2]. Их количества в исследуемых партиях материалов несколько превосходят значения, требуемые в ТУ для литого сплава ТН1, что можно объяснить относительно

но большой свободной поверхностью порошков по сравнению с литым материалом. Однако это превышение не столь значительно и может быть уменьшено при последующих операциях компактирования порошка за счет удаления адсорбированных газов. Суммарное содержание примесей находится в пределах 0,3–0,7 мас. % для всех исследуемых партий порошка. Отметим, что все они изготавливались по одинаковому технологическому режиму, и в целом можно констатировать, что гидридно-кальциевая технология позволяет воспроизводить близкие по составам партии порошков интерметаллида TiNi, приближающиеся к требованиям ТУ на литой сплав ТН1. Кроме этого, процесс их получения может быть усовершенствован в целях снижения содержания в порошках таких примесей, как кислород, азот и кальций.

В табл. 3 приведены технологические свойства порошков интерметаллида TiNi: форма, размеры частиц, насыпная плотность и плотность после утряски, а на рис. 1 – типичная морфология их частиц. В основном это агломераты губчатого строения, состоящие из отдельных сросшихся зерен, обладающие развитой формой поверхности. Встречаются порошинки более стабильной конфигурации, близкой к сферической (см. рис. 1, а). Размеры частиц меняются в пределах от нескольких единиц до десятков микрон.

Таблица 3. Технологические свойства порошков интерметаллида TiNi

№ партии	Форма частиц	Размер частиц, мкм		Плотность, г/см ³	
		Min-max	Осн. фракция	Насыпная	После утряски
II	Губчатая (разветвленная)	5–250	20–120	1,4	1,9
III		10–180	40–120	1,5	2,0
IV		5–120	15–70	2,4	3,2

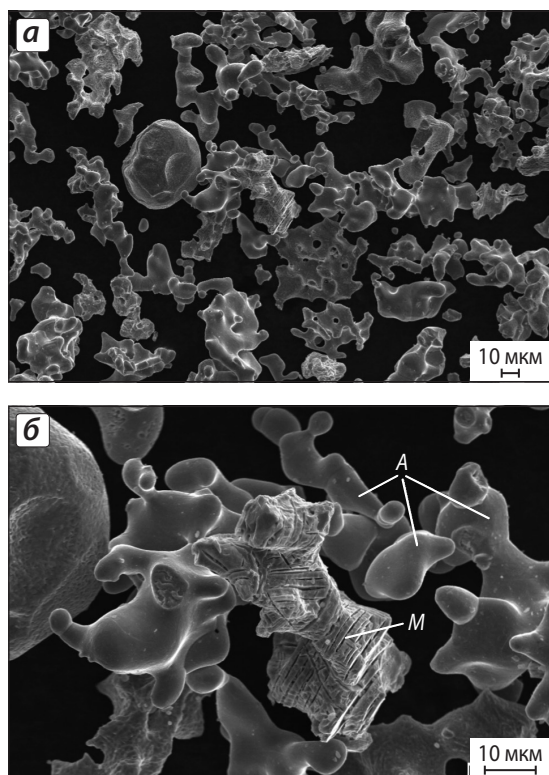


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков интерметаллида TiNi при увеличении 100× (а) и 500× (б)
А – аустенит, М – мартенсит

На рис. 2 показан дифракционный спектр гидридно-кальциевых порошков TiNi вместе со штрих-рентгенограммами основных фаз. Фазовый состав порошков и значения периодов решетки фаз представлены в табл. 4.

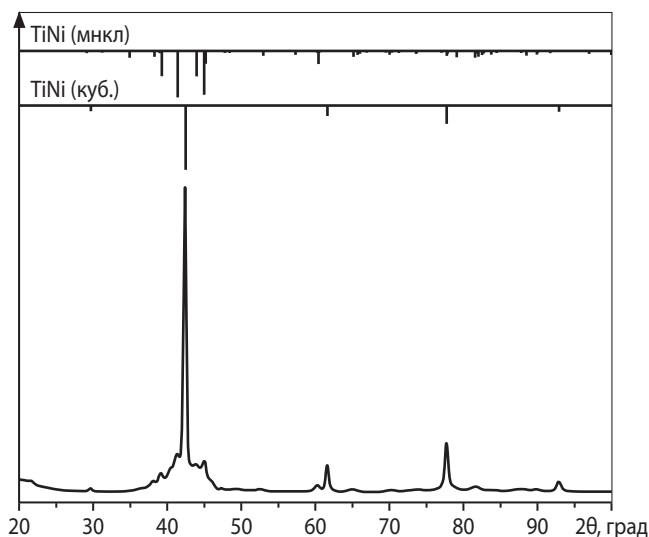


Рис. 2. Дифракционный спектр порошков интерметаллида TiNi (CuK α -излучение)

Таблица 4. Фазовый состав и периоды решетки фаз в гидридно-кальциевом интерметаллиде TiNi

№ партии	Фаза	Об. доля, %	Периоды решетки, Å
I	TiNi (куб.)	35	$a = 3,017$
	TiNi (мнкл)	65	$a = 2,895$ $b = 4,136$ $c = 4,628$ $a = 96,847$
II	TiNi (куб.)	66	$a = 3,005$
	TiNi (мнкл)	34	$a = 2,894$ $b = 4,117$ $c = 4,614$ $a = 96,969$
III	TiNi (куб.)	67	$a = 3,010$
	TiNi (мнкл)	33	$a = 2,891$ $b = 4,150$ $c = 4,612$ $a = 96,820$
IV	TiNi (куб.)	67	$a = 3,010$
	TiNi (мнкл)	33	–

Как следует из приведенных данных, порошок был двухфазным и содержал кубическую (B2) и моноклинную (B19') модификации TiNi. Период решетки кубической фазы совпадает со значениями, известными из литературы [12, 13]. Объемная доля моноклинного мартенсита в различных пробах была практически одинаковой и составляла $\sim 1/3$. На рис. 1, б обозначена частица М, представляющая собой ансамбль из двойников (параллельных пластин) мартенситной фазы TiNi, находящаяся в окружении частиц аустенита А (B2-фазы). Заметим, что нельзя исключать присутствие каких-либо дополнительных фаз систем Ti–Ni и Ti–Ni–(O, N, C), для регистрации которых метод рентгеноструктурного анализа имеет недостаточную чувствительность (сильные отражения возможных примесных фаз совпадают с линиями моноклинного TiNi).

Микроструктура порошка TiNi (в отраженных электронах) показана на рис. 3.

Высокая степень однородности частиц по составу подтверждается и измерениями состава различных порошков: у подавляющего большинства из них он близок к стехиометрическому. Среднее (по 25 частицам) содержание титана составило $49,8 \pm 0,8$ ат.%. Тем не менее среди частиц никелида титана было обнаружено несколько порошков примесных фаз, таких как Ti₂Ni и Ni₃Ti.

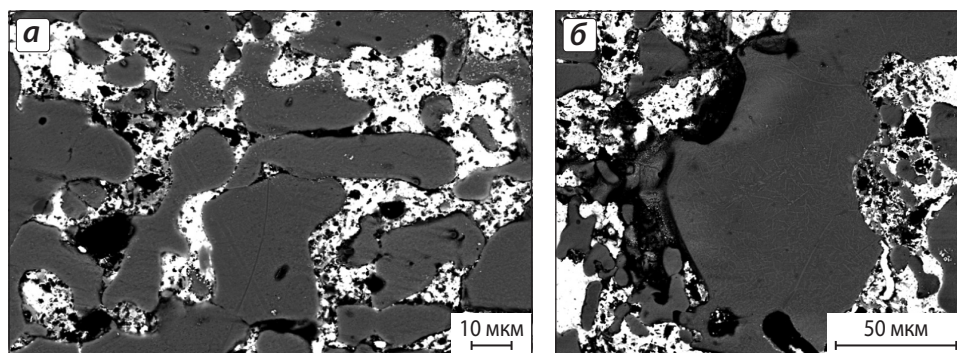


Рис. 3. СЭМ-изображения в отраженных электронах порошка интерметаллида TiNi при увеличении 100 \times (а) и 250 \times (б)

КОНСОЛИДАЦИЯ ПОРОШКОВ

Для получения компактных заготовок из порошков интерметаллида TiNi были выбраны две схемы консолидации:

- горячее изостатическое прессование (ГИП);
- гидростатическое формование с последующим спеканием в вакууме.

Подготовку капсул для ГИП проводили следующим образом. Порошок интерметаллида TiNi засыпали в капсулу, помещали в рабочую камеру, нагревали до температуры (t) в вакууме и выдерживали в течение $\tau = 30$ мин. После чего капсулу заваривали и подвергали горячему изостатическому прессованию по режимам, приведенным в табл. 5.

Таблица 5. Режимы подготовки капсул для ГИП

№ партии	$t, ^\circ\text{C}$	Вакуум, мм рт. ст.	$t_{\text{прес}}, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$\tau, \text{мин}$
I	300	10^{-3}	1000	150	30
II	900	10^{-4}	980	120	30

По другой схеме консолидации заготовки после гидростатического формования ($P = 207$ МПа, $\tau = 5$ мин) подвергали спеканию в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при $t = 1270$ $^\circ\text{C}$ и 1290 $^\circ\text{C}$ для партий III и IV соответственно с последующим охлаждением с печью.

На рис. 4 показаны фотографии структур получившихся компактов. Используемые схемы консолидации не позволили обеспечить 100 %-ную

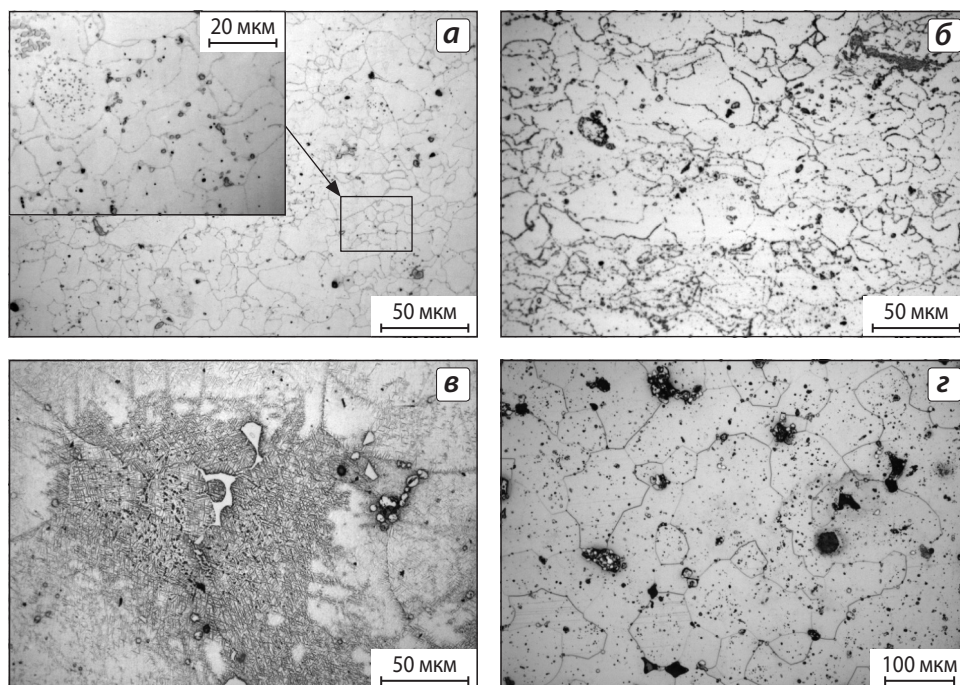


Рис. 4. Структуры компактных образцов интерметаллида TiNi после ГИП (а, б) и гидростатического формования и спекания (в, г)

а – партия порошка I, б – II, в – III, г – IV

плотность материала. В образцах, подвергнутых ГИП, пористость составила менее 0,5 %, в то время как в спеченных – 6,4 и 2,2 % для партий порошков III и IV соответственно.

Исследуемая структура в образцах после ГИП (см. рис. 4, а, б) характеризуется некоторой разнотернистостью: размер зерен варьируется от нескольких до десятков микрон. Они имеют неправильную форму, границы искривлены. Выявлено большое количество мелкодисперсных включений, располагающихся как по границам, так и в теле зерен. На рис. 4, б видны следы пластической деформации в виде изменения геометрии крупных зерен вдоль одного направления. Структура спеченных образцов отличается существенно большей однородностью: зерна имеют равноосную форму, а их границы спрямленные, наблюдается большое количество стыков с углом разориентировки 120° , что свидетельствует о термодинамической стабильности материала.

Исследования при больших увеличениях показали (рис. 5, а), что на фоне светло-серого мат-

Таблица 6. Данные СЭМ интерметаллида TiNi

№ поз. на рис. 5, б	Химический состав, ат. %		
	Ti	Ni	N
1	50,6	49,4	–
2	68,6	31,4	–
3	66,2	0,7	33,0

ричного твердого раствора локально выявляются четкие более темные области, содержащие округлые включения насыщенного желтого с розовым оттенком цвета. С помощью сканирующей электронной микроскопии установили их состав (рис. 5, б и табл. 6), определив, что темные области представляют собой фазу Ti_2Ni , а включения – нитрид титана с приблизительной формулой Ti_2N . На основе анализа диаграммы состояния Ti–N [14] можно предположить, что формирование этих конгломератов обусловлено перитектоидным распадом, протекающим при медленном охлаждении после спекания. В результате этого в областях, обогащенных азотом, образуется соединение Ti_2N , а прилегающие участки твердого раствора N в Ti обогащаются атомами Ti, что способствует формированию фазы Ti_2Ni .

Вместе с тем проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что структура сплава из порошка партии IV однофазна: B2-фаза с ОЦК-решеткой ($a = 3,016 \text{ \AA}$). Количество фаз Ti_2Ni и Ti_2N настолько мало, что определить их наличие методом РСА не представляется возможным. Таким образом, даже при медленном охлаждении сплава от температуры спекания (1290°C) структура представляет собой только β -твердый раствор (TiNi). Образование вторичных фаз (Ti_2Ni и $TiNi_3$) не зафиксировано.

Комплекс проведенных исследований однозначно показывает, что на основе интерметаллида TiNi формируется твердый раствор с некоторой концентрационной областью гомогенности. В то же время ряд авторов полагают, что область гомогенности отсутствует и при комнатной температуре в структуре всегда присутствуют вторичные фазы [15].

Представляет интерес сравнение технологий консолидации с точки зрения количества в сплаве газообразующих примесей. В табл. 7 приведены результаты анализа их содержаний. При компактировании в вакууме количество вредных

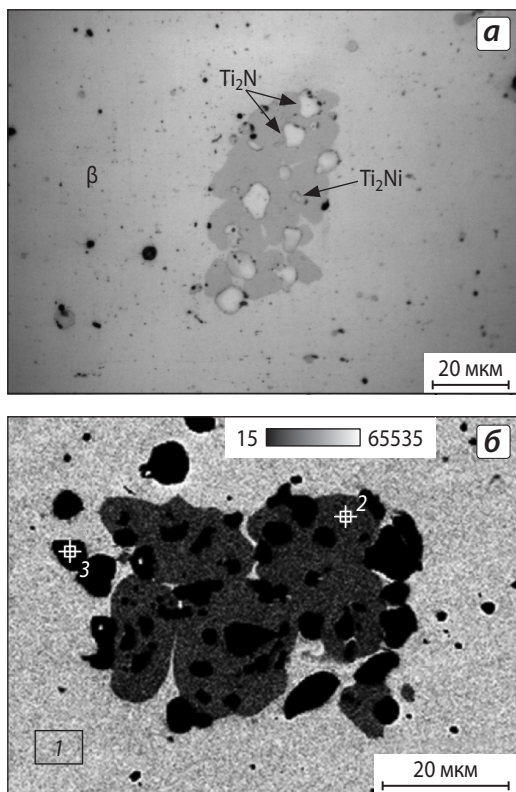


Рис. 5. Вторичные фазы в матрице компактного интерметаллида TiNi, полученного из порошка IV партии а – оптический микроскоп; б – СЭМ

Таблица 7. Результаты анализа газообразующих примесей в компактном образце TiNi

№ партии	Вид консолидации	Содержание, мас. %		
		O	N	H
I	ГИП	0,256	0,680	0,044
IV	Прессование + спекание	0,139	0,071	0,0028

примесей (азота, кислорода, и особенно водорода) в целом уменьшается, но спекание в вакууме обеспечивает лучшее очищение материала (концентрация Н снизилась на несколько порядков), чем вакуумирование капсулы с порошком перед ГИП. При нагреве капсулы в ходе проведения операции ГИП и вакуумного спекания в различных температурных интервалах начинают выделяться адсорбированные газы, удаление которых невозможно, так как капсулы герметично запаены. Следовательно, атомы О, N, Н и др. растворяются в В2-фазе и при охлаждении выделяются в виде фаз внедрения, что подтверждается тонким металлографическим анализом. В случае же спекания в вакуумной печи удаление адсорбированных примесей происходит на протяжении всего процесса нагрева–охлаждения.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность получения гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi, стабильных по химическому составу, приближающемуся к требованиям ТУ 1-809-394-84 на литой сплав ТН1. Порошки отличаются высокой гомогенностью по химическому и фазовому составам, при этом последний соответствует интерметаллиду TiNi (В2 + В19') с небольшой (менее 5 об.%) долей примесных фаз.

2. Рентгеноструктурные и металлографические исследования деформированных и спеченных образцов показали, что гидридно-кальциевый порошковый материал при термообработках до 1290 °С не претерпевает фазовых превращений и находится в концентрационной области гомогенного существования интерметаллида TiNi.

3. Анализ структур компактных материалов, полученных из гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi, показал, что глубокое

вакуумирование при нагреве позволяет рафинировать порошковый сплав, снижая содержание примесных газов – кислорода, азота, и особенно водорода.

4. Необходимо продолжить работы по получению более чистых по примесям порошков интерметаллида TiNi и разработке технологий консолидации порошков для изготовления беспористых компактных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-00273-а и 13-03-97503 p_цент_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнилов И. И., Белоусов О. К., Качур Е. В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». М.: Наука, 1977.
2. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. // Сплавы с эффектом памяти формы / Под ред. Х. Фунакубо. Пер. с япон. М.: Металлургия, 1990.
3. Коллеров М. Ю., Ильин А. А., Полькин И. С. и др. // Металлы. 2007. № 5. С. 77.
4. Коллеров М. Ю., Александров А. В., Кузнецов С. Ю. и др. // Титан. 2011. № 2. С. 22.
5. Коллеров М. Ю., Александров А. В., Гусев Д. Е., Шарова А. А. // Технология легких сплавов. 2012. № 2. С. 87.
6. Итин, В. И., Найборошенко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
7. Elahinia M. H., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S. B. // Progr. Mater. Sci. 2012. Vol. 57, № 5. P. 911.
8. Касимцев А. В., Свиридова Т. А. // Металлы. 2012. № 3. С. 93.
9. Касимцев А. В., Левинский Ю. В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012.
10. Касимцев А. В., Попов В. К., Маркова Г. В., Шуйцев А. В. // Сб. тр. конф. «Неделя металлов в Москве» (г. Москва, 15–18 нояб. 2011 г.) М.: ВНИИМетмаш, 2012. С. 329.
11. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // МиТОМ. 2000. № 8. С. 16.
12. Mfkwiecka M., Jankowska E., Okonska I., Jurczyk M. // J. Alloys Comp. 2005. Vol. 388. P. 303.
13. Poole D. M., Hume-Rothery W. // J. Inst. Metals. 1955. Vol. 83. P. 473.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
15. Хачин В. Н., Пушин В. Г., Кондратьев В. В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992.